

Daniel
Kimia FMIPA Unmul

Peningkatan Kepolaran

PENINGKATAN KEPOLARAN ASAM LINOLEAT DALAM BENTUK AMIDA MENJADI N-etanol-9,10,12,13,15,16 HEKSAHIDROKSI OLEIL-AMIDA

Daniel

Jurusan Kimia Fakultas matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam Universitas Mulawarman
Jl. Barong Tongkok No.4 Samarinda 75123, Kalimantan Timur Tel./Fax. +62-541-749140
email: Daniel_trg08@yahoo.com

ABSTRAK

Asam linolenat dari minyak nabati diesterifikasi dengan metanol menggunakan katalis asam dan dilanjutkan dengan amidasi dengan etanolamina menghasilkan alkanolamida selanjutnya dilakukan epoksidasi dengan tert-butyl hidroperoksida dan bantuan katalis peroksigenase dipanaskan pada suhu 40°C selama ± 12 jam sambil dialirkan gas Nitrogen UHP 99% untuk menghasilkan senyawa epoksi alkanolamida oktadekanoat campuran yang selanjutnya dihidrolisis dengan HCl 0,1 N untuk menghasilkan senyawa poliol alkanolamida heksahidroksi oktadekanoat. Uji HLB dari surfaktan alkanolamida heksahidroksi oktadekanoat (N-etanol-9,10,12,13,15,16 heksahidroksi oleil amida) sebesar 14,13 Oleh karena itu senyawa poliol ini dapat digunakan sebagai pengemulsi sistem o/w. Seluruh hasil reaksi dikonfirmasi secara analisis spektroskopi FT-IR, $^1\text{H-NMR}$, GC-MS dan analisis KLT sesuai dengan keperluan.

Kata kunci: Asam linolenat, N-etanol-9,10,12,13,15,16 heksahidroksi oleil amida dan esterifikasi

PENDAHULUAN

Penggunaan senyawa poliol (polihidroksi) dari berbagai sumber banyak dimanfaatkan untuk berbagai keperluan industri seperti halnya ester poliol. Senyawa poliol ini dapat diperoleh dari hasil industri petrokimia, maupun langsung dari alam seperti selulosa, amilum maupun dari hasil transformasi minyak nabati hasil olahan industri oleokimia. Senyawa poliol dari minyak nabati disamping dapat diperbaharui, sumbernya mudah diperoleh juga akrab dengan lingkungan [1][2]. Ikatan rangkap dapat dilakukan transformasi kimia secara komersial menjadi epoksida menggunakan oksidator senyawa asam peroksida. Terbentuknya epoksida ini dapat dilihat dari jumlah ikatan rangkap yang ter epoksidasi yang dapat dilakukan dengan uji bilangan oksirana, bilangan iodium, bilangan hidroksi ataupun uji spektroskopi infra merah [3].

Adanya kandungan omega-3 (asam linolenat) memberikan peluang untuk meneliti lebih lanjut apakah ikatan π pada senyawa linolenil amida tersebut dapat di epoksidasi dan selanjutnya di hidrolisis menjadi senyawa poliol bukan senyawa furan, yang diharapkan dapat berguna dalam pembuatan berbagai bahan material sebagai pemlastis, pelunak maupun pemantap. Gugus metil ester dari senyawa omega-3 (asam linolenat), tidak direduksi, tetapi

terlebih dahulu diamidasi dengan etanolamina untuk membentuk suatu alkanolamida [3][4].

Asam lemak dengan rantai hidrokarbon yang panjang yang bersifat lipofil dari asam linolenat, dapat diubah menjadi alkanolamida yang bersifat hidrofil dan lipofil. Dengan adanya rantai panjang hidrokarbon, akan terjadi gaya london sehingga ester linolenat yang diubah ke bentuk alkanolamidanya diduga juga akan lebih bersifat lipofil dibandingkan dengan rantai pendek. Karena makin panjang rantai hidrokarbon, sifat lipofilnya akan semakin bertambah. Dengan demikian surfaktan non ionik yang dihasilkan akan lebih menguntungkan yaitu mudah bercampur dengan surfaktan yang lain seperti surfaktan ionik, amfoter yang bersifat biodegradable sehingga lebih aman ditinjau dari segi lingkungan hidup [5].

Atas dasar pemikiran tersebut ingin dilakukan penelitian tentang pembuatan surfaktan alkanolamida heksahidroksi oktadekanoat dari asam linolenat, dimana dengan adanya ikatan rangkap (π bond) yang terdapat dalam minyak kemiri tersebut dapat mengalami reaksi adisi elektrofilik ataupun diepoksidasi dan selanjutnya dihidrolisis untuk membuka rantai epoksi yang menghasilkan senyawa poliol, dengan demikian asam linoleat dapat diubah menjadi surfaktan yang memiliki gugus lipofil dan gugus hidrofil

dan tidak terbentuk furan seperti yang dilakukan oleh Piazza G. J., dkk., 2004.

Penelitian ini bertujuan untuk menghasilkan senyawa N-etanol, 9,10,12,13,15,16 heksahidroksi oleil amida dari asam linolenat. Ester linolenat terlebih dahulu diamidasi dengan etanolamina untuk menghasilkan senyawa alkanolamida dan dilanjutkan epoksidasi terhadap ikatan π untuk membentuk senyawa alkanolamida triepoksi oktadekanoat dan selanjutnya dihidrolisis dengan HCl 0,1 N dan diharapkan menghasilkan senyawa alkanolamida heksahidroksi oktadekanoat dan bukan menghasilkan senyawa furan. Adanya gugus poliol pada N-etanol, 9,10,12,13,15,16 heksahidroksi oleil amida akan menaikkan sifat hidrofil dan sekaligus harga HLB nya akan meningkat sehingga N-etanol, 9,10,12,13,15,16 heksahidroksi oleil amida dalam bentuk poliol tersebut dapat dimanfaatkan sebagai surfaktan.

METODE PENELITIAN

Epoksidasi Linolenil Alkanolamida (modifikasi dari metode Piazza George J., (2004))

Metil Linolenat sebanyak 100 gr ditambahkan 200 ml benzena kering. Metil linolenat dan benzena diaduk hingga homogen. Selanjutnya ditambahkan 70 ml etanolamina dan katalis natrium metoksida, kemudian direfluks selama 4-6 jam. Hasil refluks kemudian di dinginkan dan diuapkan pelarutnya dengan rotarievaporator. Selanjutnya ditambahkan pelarut heksana dan dicuci dengan asam sitrat 10% untuk menghilangkan katalisnya dan etanolamina yang berlebih atau yang tidak ikut bereaksi. Amida yang diperoleh di rekristalisasi dengan pelarut n-heksana pada suhu 0-5°C dan dicuci dengan diklorometana kemudian disaring, residu dicuci kembali dengan petroleum eter sambil diaduk dan dibiarkan pada suhu kamar. Hasil yang diperoleh dikeringkan pada vakum desikator dan dianalisis dengan KLT, spektroskopi FT-IR. Selanjutnya 30 gr alkanolamida oktadekanoat diepoksidasi tert-butil hidroperoksida dan katalis peroksigenase dengan cara direfluks selama selang 2-3 jam sambil dialirkan gas Nitrogen untuk mencegah pencampuran air yang terbentuk dengan produk selama reaksi berlangsung. Hasil reaksi diekstraksi dengan dietil eter sebanyak 2 x 100 mL dan ekstrak dicuci dengan aguadest. Untuk memisahkan

dietil eter dilakukan destilasi atau rotarievaporasi dan diperoleh alkanolamida triepoksi oktadekanoat. Dilakukan uji spektroskopi FT-IR, Uji secara kimia terhadap triepoksi oktadekanoat.

Pembuatan Senyawa N-etanol-9,10,12,13,15,16 heksahidroksi oleil amida.

Hasil epoksi sebanyak 20 gr ditambahkan 20 ml HCl 0,1 N, selanjutnya campuran direfluks selama 1 jam. Hasil reaksi diekstraksi dengan dietil eter dan dicuci dengan air, kemudian dikeringkan dengan Na_2SO_4 *anhydrous* selanjutnya disaring. Filtrat hasil saringan di rotarievaporasi serta residu yang diperoleh dari hasil penguapan adalah poliol dari alkanolamida linolenil. Kemudian dilakukan pemisahan dengan kolom kromatografi. Terhadap senyawa poliol yang diperoleh dilakukan penentuan Bilangan Iodium, Bilangan Hidroksi, Bilangan Penyabunan, Bilangan Asam dan analisa spektroskopi FT-IR, $^1\text{H-NMR}$ dan GC-MS, analisis secara Kromatografi Lapis Tipis serta penentuan nilai HLB untuk menggolongkan jenis mana surfaktan tersebut.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Epoksidasi Alkanolamida Oktadekanoat

Epoksidasi alkanolamida oktadekanoat menjadi senyawa alkanolamida triepoksi oktadekanoat diperoleh dari reaksi antara alkanolamida oktadekanoat dengan tert butil hidroperoksida dengan katalis peroksigenase menghasilkan senyawa alkanolamida triepoksi oktadekanoat. Karakterisasi senyawa ini tercantum dalam tabel 1.

Tabel 1 menunjukkan bahwa reaksi epoksidasi mampu menghasilkan senyawa epoksi dengan bilangan oksigen oksiran yaitu 5,7%. Penurunan bilangan iodium yang tajam dari 149,67 menjadi 3,7 menunjukkan terjadinya epoksidasi sekaligus menghasilkan hasil samping yang mengandung gugus hidroksi sehingga epoksi terbentuk adalah 82,3%. Hasil analisa spektroskopi FT-IR memberikan puncak serapan pada daerah bilangan gelombang: 3298 cm^{-1} ; 3093,6 dan 3004,9 cm^{-1} ; 2920,0 dan 2850,6 cm^{-1} ; 1643,2 cm^{-1} ; 1562,2 cm^{-1} ; 1465,8 cm^{-1} ; 1436,9 cm^{-1} ; 1363,6 cm^{-1} ; 1247,9 cm^{-1} ; 1197,7 cm^{-1} ; 1170,7 cm^{-1} ; 1112,9 cm^{-1} ; 1018,3 cm^{-1} ; 842,8 cm^{-1} dan 723,3 cm^{-1} .

Tabel 1. Karakterisasi senyawa Epoksi alkanolamida

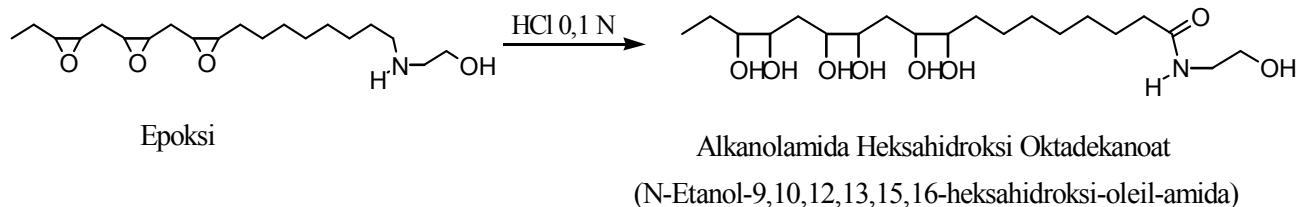
| No | Uraian | Kadar | |
|----|---|--------------|---------------------|
| | | Alkanolamida | Epoksi alkanolamida |
| 1. | Bilangan oksigen oksirana (%) | - | 5,7 |
| 2. | Bilangan Iodium(g/100 g cth) | 149,67 | 3,7 |
| 3. | Bilangan Hidroksi (%) | - | 13,88 |
| 4. | Epoksi terbentuk (%) | - | 82,3 |
| 5. | Densitas (31°C) (gr/cm ³) | 0,90 -0,92 | 0,93 |
| 6. | Bilangan Penyabunan (mg KOH/ gr contoh) | - | - |
| 7. | Bilangan Asam (mg KOH/ g cth) | - | - |

Epoksi terbentuk: = % penurunan bil Iodium. - % bil. Hidroksi

Pembuatan Senyawa N-etanol-9,10,12,13,15,16, heksahidroksi oleil amida

Epoksidasi terhadap ikatan rangkap dari metil linolenat dilakukan dengan menggunakan oksidator tert butil hidroperoksida dengan bantuan katalis peroksidase ternyata menunjukkan bahwa hasil yang diperoleh dapat menurunkan bilangan iodin yaitu 97,53% (dari 147,67 menjadi 3,7) dan menaikkan bilangan hidroksi sebanyak

13,88% yang menunjukkan bahwa epoksidasi terbentuk sebesar 82,3%. Demikian juga dengan pereaksi perasetat dengan katalis asam sulfat terhadap epoksidasi metil oleat ternyata juga dapat menurunkan bilangan iodin mencapai 97,02% serta bilangan hidroksi sebesar 12,99% yang menunjukkan bahwa bilangan oksiran sebesar 84,03%.



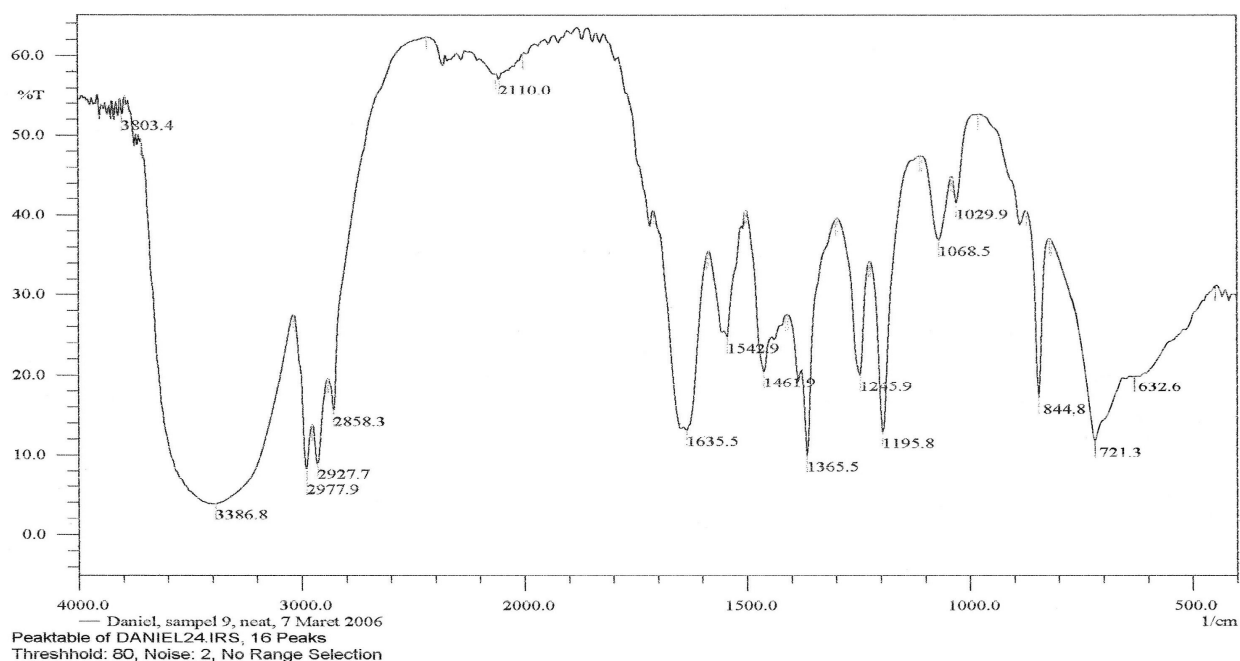
Senyawa Alkanolamida Heksahidroksi Oktadekanoat (N-etanol-9,10,12,13,15,16-heksahidroksi-oleil-amida); memberikan puncak-puncak serapan pada daerah bilangan gelombang: 3386,8 cm⁻¹ menunjukkan adanya gugus OH yang melebar dan kuat, dan Gugus NH juga muncul pada daerah ini dan berimpit dengan gugus OH sehingga tidak tampak jelas pada spektrum. Gugus NH juga didukung dengan puncak serapan pada daerah 1068,5 cm⁻¹. Vibrasi CH sp³ muncul pada daerah bilangan gelombang 2977,9 dan 2858,3 cm⁻¹ yang didukung dengan munculnya serapan pada daerah bilangan gelombang 1461,9 cm⁻¹ yang menunjukkan adanya vibrasi bending CH sp³. Spektrum yang menunjukkan puncak vibrasi pada daerah bilangan gelombang 721,3 cm⁻¹ adalah vibrasi rocking (CH₂)_n dari asam lemak dimana n ≥ 4. Vibrasi gugus C=O (karbonil) yang tumpul muncul pada daerah bilangan

gelombang 1635,5 dan 1542,9 cm⁻¹ merupakan gugs khas dari C=O amida. Selain itu didukung pula dengan tidak munculnya serapan rentangan C=C pada daerah bilangan gelombang 1651 cm⁻¹ yang telah menunjukkan terbentuknya gugus poliol dan puncak OH yang melebar. Dan tidak munculnya serapan CH sp² yaitu serapan khas untuk senyawa tak jenuh pada daerah bilangan gelombang 3093,6 dan 3008,7 cm⁻¹ menunjukkan bahwa telah terbentuk senyawa poliol heksahidroksi (Gambar 1).

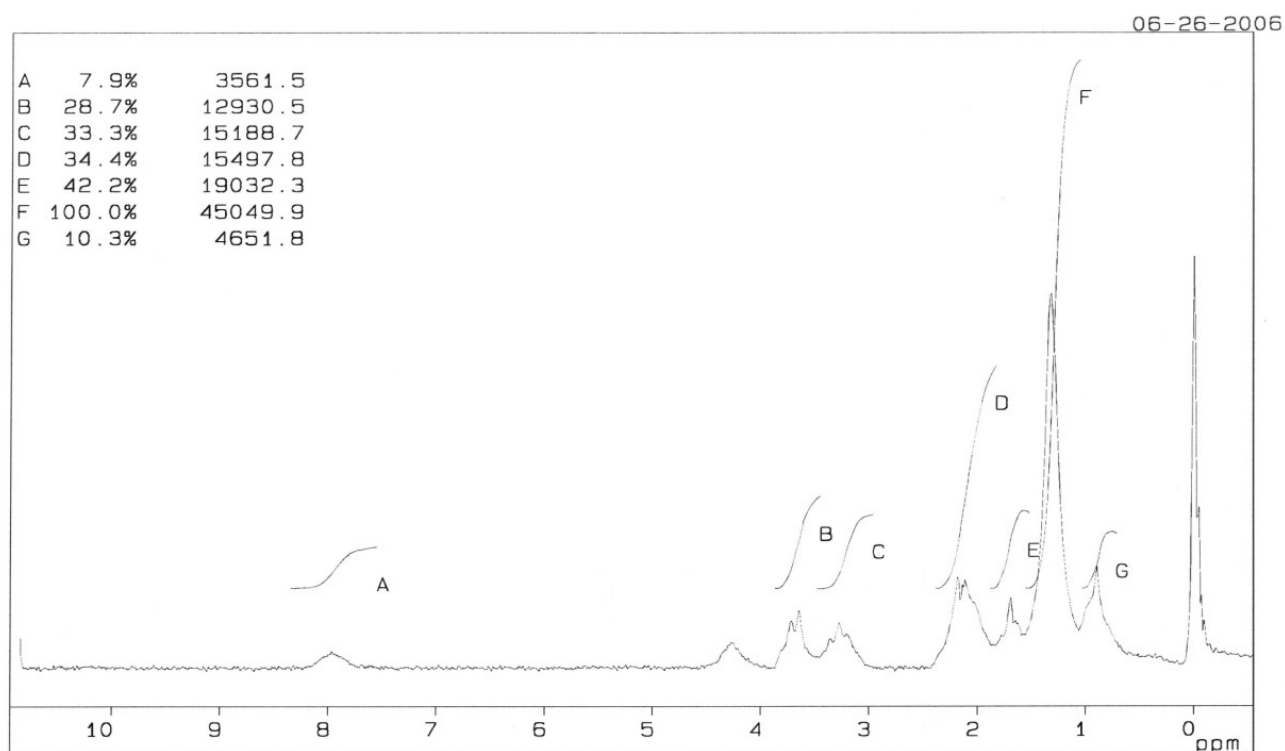
Kemudian dari hasil analisis spektroskopi ¹H-NMR dari senyawa (N-etanol-9,10,12,13,15,16-heksahidroksi-oleil-amida) memberikan puncak-puncak pergeseran kimia pada daerah δ = 0,9 ppm; 1,3 ppm; 1,59 ppm; 2,0-2,3 ppm; 3,2 ppm 3,39-3,79 ppm dan 8,0 ppm (Gambar 2). Dari hasil analisis GC-MS senyawa poliol (N-etanol-9,10,12,13,15,16-heksahidroksi-

oleil-amida) yang mempunyai Retention Time (RT) 32,83 memberikan puncak ion molekul pada m/z 423 diikuti puncak-puncak ion molekul pada

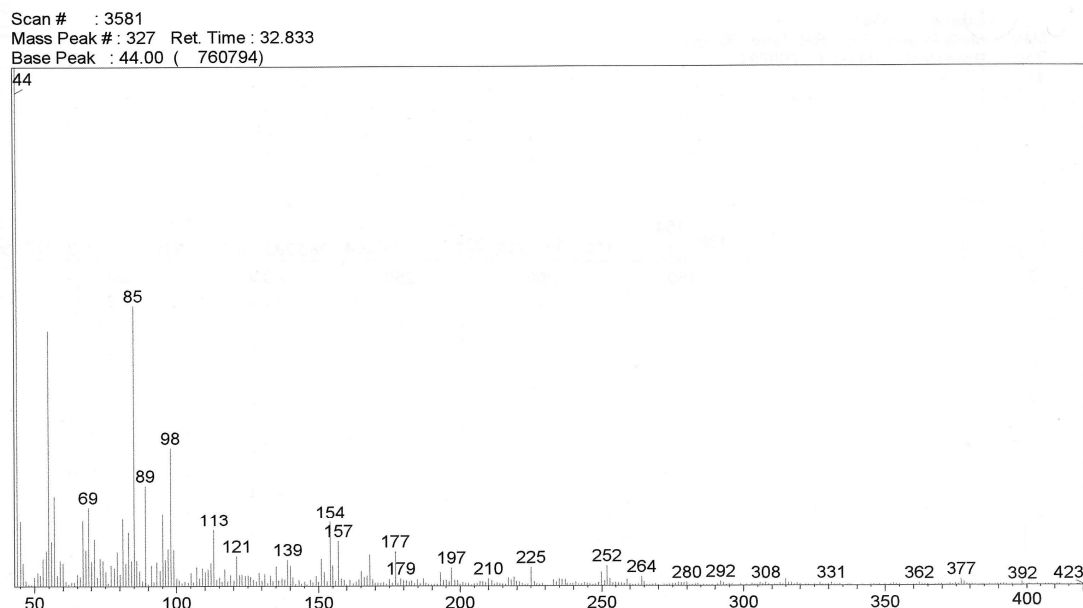
m/z 177, 157, 113, 89, 85, 57 dan 44 (Gambar 3).



Gambar 1. Spektrum FT-IR senyawa (N-etanol-9,10,12,13,15,16-heksahidroksi-oleil-amida)



Gambar 2. Spektrum ^1H -NMR senyawa (N-etanol-9,10,12,13,15,16-heksahidroksi-oleil-amida)



Gambar 3. Spektrum GC-MS senyawa (N-*etanol- 9,10,12,13,15,16*-heksahidroksi-oleil-amida)

Spektrum hasil analisis data GC-MS memberikan puncak ion molekul pada m/z 423 (gambar 3) pada Ret. Time: 32,83 yang merupakan berat molekul dari senyawa: Alkanolamida Heksahidroksi Oktadekanoat (N-*etanol-9,10,12,13,15,16*-heksahidroksi-oleil-amida), dimana didukung dengan puncak-puncak pada m/z 44 dengan hilangnya gugus $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$ (45 -1). Puncak pada m/z 89 merupakan fragmentasi dari pemecahan gugus $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)-\text{CHOH}-\text{CHOH}-$. Puncak pada m/z 177 merupakan fragmentasi dari pemecahan gugus $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)-\text{CHOH}-\text{CHOH}-\text{CH}_2-\text{CHOH}-\text{CHOH}-\text{CH}_2-$. Puncak pada m/z 157 merupakan fragmentasi gugus $-\text{CHOH}-\text{CHOH}-(\text{CH}_2)_7-$ (158 - 1H). Munculnya puncak pada m/z 85 menunjukkan gugus $-\text{CO}-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$ (88 - 3H).

Penentuan Nilai HLB

Berdasarkan Bilangan Penyabunan dan bilangan asam dari Senyawa (N-*etanol-9,10,12,13,15,16*-heksahidroksi-oleil-amida) dapat ditentukan harga HLB nya. Harga bilangan penyabunan (P) sebesar 54,46 dan harga bilangan asam (A) sebesar 185,87 dan harga HLB dapat dihitung dengan rumus $\text{HLB} = 20(1-(P/A))$, diperoleh harga HLB senyawa (N-*etanol-9,10,12,13,15,16*-heksahidroksi-oleil-amida) sebesar 14,13 yang dapat digunakan sebagai bahan pengemulsi o/w.

KESIMPULAN

Senyawa polioli alkanolamida oktaedekanoat yang diperoleh dari hasil amidasi metal oleat dengan etanol amina dan dilanjutkan dengan

epoksidasi dengan tert butyl hidropreoksida menghasilkan senyawa epoksi kemudian dihidrolisa menghasilkan senyawa (N-*Etanol-9,10,12,13,15,16*-tetrahidroksi-oleil-amida) baik untuk bahan pengemulsi o/w ataupun sebagai pelunak/pemantap dimana harga sebesar 14,13.

DAFTAR PUSTAKA

- [1] Guodung, D. U., Tekin, A., Hammond, E.G., and Woo, K.K., (2004) "Catalytic Epoxidation of Methyl Lindeate", *JAOCS*, Vol. 81, No. 4.
- [2] Piazza, G. J., and Thomas A. Foglia, (2005), "Preparation of Fatty Amide Polyol via Epoxidation of vegetable oil Amides by Oat Seed Peroxygenase", *J. Am. Oil. Chem. Soc.*, **82** (7): 481-485.
- [3] Piazza, G. J., and Thomas A. Foglia, (2004), "Synthesis of a fatty Tertahydroxyamide using peroxygenase from oat seeds", *J. Am. Oil. Chem. Soc.*, **81** (10): 933-937.
- [4] Carlson, K. D., and Chang, S.P., (1985), "Chemical Epoxidation of Natural Unsaturated Epoxy Seed Oil Form Vernonia Galamensis and a Look at Epoxy Oil Market", *JAOCS*, Vol. 62 (5).
- [5] Hedman, B., Pissapanen, P., El-Ouafi and Norin, T., (2003), "Synthesis and Characterization of Surfactants via Epoxidation of Tall Oil Fatty Acid", *J. Sur. & Det.* **6** (1): 47.